

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 061 590 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:

20.12.2000 Bulletin 2000/51

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **H01L 33/00**

(21) Application number: **99973592.1**

(86) International application number:

**PCT/JP99/06533**

(22) Date of filing: **24.11.1999**

(87) International publication number:

**WO 00/41249 (13.07.2000 Gazette 2000/28)**

(84) Designated Contracting States:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Designated Extension States:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priority: **28.12.1998 JP 37315398**

(71) Applicant:

**Shin-Etsu Handotai Co., Ltd  
Tokyo 100-0005 (JP)**

(72) Inventors:

- **SUZUKI, Kingo**  
**Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.**  
**Annaka-shi Gunma 379-0196 (JP)**
- **IKEDA, Hitoshi**  
**Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.**  
**Annaka-shi Gunma 379-0196 (JP)**

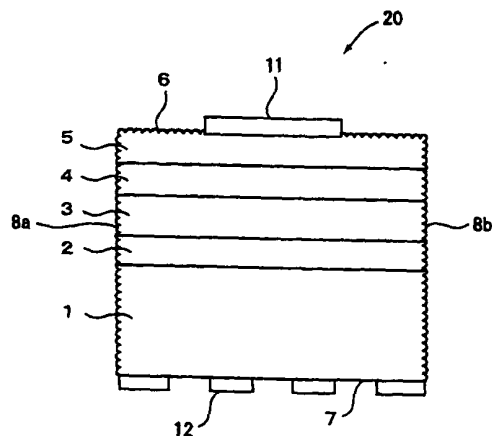
(74) Representative:

**Grünecker, August, Dipl.-Ing.**  
**Patentanwälte**  
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Partner**  
**Maximilianstrasse 58**  
**80538 München (DE)**

**(54) LIGHT EMITTING DIODE AND ITS MANUFACTURING METHOD**

(57) Provided are a light emitting diode (GaAsP LED) made of a gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal whose luminous intensity is greatly improved as compared with a conventional one, and a fabrication process therefor. In a light emitting diode comprising a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, the major front surface is a rough surface.

**FIG. 1**



**EP 1 061 590 A1**

## Description

## Technical Field

5 [0001] The present invention relates to a light emitting diode [hereinafter may be simply referred to as LED (an abbreviation of Light Emitting Diode)] and a fabrication process therefor, and more particularly, to a light emitting diode made of a gallium arsenide phosphide  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  mixed crystal (hereinafter the light emitting diode and  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  may be simply referred to as GaAsP LED and GaAsP, respectively) and a fabrication process therefor.

## 10 Background Art

[0002] A light emitting diode made of a gallium arsenide phosphide  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  mixed crystal can emit yellow light with a wavelength of 583 nm ( $x = 0.90$ ), orange light with a wavelength of 626 nm ( $x = 0.65$ ), red light with a wavelength of 648 nm ( $x = 0.50$ ) or the like by changing a bandgap width through varying a mixed crystal ratio ( $x$ ) and has been employed as a light source for a display device and so on.

15 [0003] In general, an LED is required to have high luminous intensity. A light emission efficiency of the LED is determined by an internal quantum efficiency and a light extraction efficiency. Since the internal quantum efficiency is determined by composition of materials of which the LED is made, in order to increase the light emission efficiency, the light extraction efficiency is necessarily increased by suppressing a loss due to optical absorption in the interior of the LED and a loss of light that cannot be extracted to the outside by total reflection at an interface between a light emitting surface and the air

[0004] In order to increase the light extraction efficiency, there have been known processes in which a semiconductor wafer having a p-n junction is cut into pellets in a discrete state and surfaces of the pellets are roughened (Japanese Patent Laid-open Publication Nos. 4-354382 and 6-151959 and others). It is assumed that when the pellet surfaces are roughened, since a probability of total reflection of emitted light at an interface between the light emitting surface and the air decreases, the light extraction efficiency may be increased.

[0005] Surface roughening of a pellet can be simply effected by wet etching. For example, in case of a gallium phosphide GaP pellet, surfaces of the pellet can be roughened by etching them with an aqueous solution of hydrochloric acid, that is, HCl (Japanese Patent Laid-open Publication No. 4-354382). Further, in case of surface roughening of an AlGaAs mixed crystal, hydrofluoric acid (Japanese Patent Laid-open Publication No. 6-151959) and a mixed solution of nitric acid: sulfuric acid = 95 : 5 (Japanese Patent Laid-open Publication No. 10-200156) are effective.

[0006] In case of a gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal, however, there has been no success in developing an etching solution suitable for roughening a major front surface of a pellet thereof and as shown in FIG. 6 the major front surface 46 of the pellet 40 of a GaAsP mixed crystal remains in a mirror state.

35 [0007] The pellet 40 of a GaAsP mixed crystal is produced by for example a process wherein an n-type GaP epitaxial layer 42, an n-type  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  mixed crystal ratio variable layer 43 in which the mixed crystal ratio varies, a nitrogen doped n-type  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  mixed crystal ratio constant layers 44 and 45 are sequentially deposited on an n-type GaP single crystal substrate 41; thereafter, zinc Zn is diffused through the surface of the  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  mixed crystal ratio constant layer 45 to invert a conductivity thereof to p-type and form a p-n junction at the boundary between the mixed crystal ratio constant layers 44 and 45; subsequently, gold alloy is vacuum evaporated on the major front and rear surfaces 46 and 47 to form a p-side electrode 51 and an n-side electrode 52, respectively; and finally the resultant product is cut in the form of chips by dicing.

[0008] In FIG. 6, reference numerals 48a and 48b indicate side surfaces of the pellet which are formed as cut faces almost normal to the major front surface 46 when the pellet is fabricated in the form of chips by dicing. The pellet has further two side surfaces in addition to the side surfaces 48a and 48b shown in FIG. 6.

45 [0009] The present inventors have conducted serious studies in order to develop an etching solution for roughening of at least a major front surface of a GaAsP mixed crystal and as a result, made a finding that an aqueous solution including bromine  $\text{Br}_2$  or iodine  $\text{I}_2$  is preferable as the etching solution. The present invention has been completed through various experiments using such an etching solution.

50 [0010] It is an object of the present invention to provide a light emitting diode (GaAsP LED) made of a gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal which has luminous intensity greatly improved as compared with a conventional one, and a fabrication process therefor.

## Disclosure of the Invention

55

[0011] In order to solve the above problem, according to the present invention, there is provided a light emitting diode comprising a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, characterized in that the major front surface is a rough surface.

[0012] In the case where side surfaces of the pellet are rough surfaces, a higher light extraction efficiency can be achieved. The rough surface is preferably formed with fine projections having a diameter in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ .

[0013] A fabrication process for a light emitting diode having a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal according to the present invention is characterized in that the pellet is treated with an etching solution of an aqueous solution containing  $\text{Br}_2$  or  $\text{I}_2$  to form fine projections on at least the major front surface of the pellet.

[0014] The etching solution is preferably an aqueous solution further containing nitric acid, hydrofluoric acid and acetic acid in addition to  $\text{Br}_2$  or  $\text{I}_2$ . The etching solution preferably contains 40 to 80 parts of nitric acid, 40 to 300 parts of hydrofluoric acid and 400 to 2000 parts of acetic acid based on 1 part of  $\text{Br}_2$  or  $\text{I}_2$  in a molar ratio.

#### Brief Description of the Drawings

[0015]

FIG. 1 is a schematic sectional view showing a major front surface and side surfaces of a pellet for a light emitting diode of the present invention.

FIG. 2 is a view illustrating angles of light beams getting to a light emitting surface, and light transmission and reflection states, where FIG. 2(A) shows the light transmission state and FIG. 2(B) shows the light reflection state, respectively.

FIG. 3 is a view illustrating angles of light beams getting to a light emitting surface with fine projections, and light transmission and reflection states, wherein FIG. 3(A) shows a case where a diameter of the projection is in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ , FIG. 3(B) shows a case where a diameter of the projection is more than 3  $\mu\text{m}$  and FIG. 3(C) shows a case where a diameter of the projection is less than 0.3  $\mu\text{m}$ .

FIG. 4 is a flow chart showing procedures of a fabrication process for a light emitting diode of the present invention.

FIG. 5 is a view showing an embodiment of a light emitting diode.

FIG. 6 is a schematic sectional view showing a major front surface and side surfaces of a pellet for a conventional light emitting diode.

#### Best Mode for Carrying out the Invention

[0016] Detailed description will be given of a light emitting diode according to the present invention and of a fabrication process therefor below with reference to the accompanying drawings. It should be understood that embodiments are exemplarily shown and various modifications and alterations may be carried out without departing from the technical idea of the present invention.

[0017] FIG. 1 is a schematic sectional view showing a pellet 20 of a light emitting diode made of gallium arsenide phosphide of the present invention, which may be referred to as GaAsP pellet.

[0018] A major front surface 6 made of a GaAsP mixed crystal, as shown in FIG. 1, is changed to a rough surface with fine projections by wet etching in order to improve a light extraction efficiency, and the etching conditions are adjusted so that a diameter of the projection of the rough surface is in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ .

[0019] Light emitted from the gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal has wavelengths of around 600 nm ranging from about 580 nm of yellow to about 650 nm of red at a peak wavelength. When the fine projections of the major front surface 6 of the pellet 20 is adjusted so as to be in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ , a probability of total reflection of light decreases satisfactorily, thereby improving a light extraction efficiency.

[0020] More detailed description will be given of a light extraction efficiency. As described above, in order to obtain a high luminous intensity, it is necessary that the light extraction efficiency is improved by reducing a ratio of emitted light being not extracted to the outside due to total reflection at an interface between the light emitting surface and the air.

[0021] Since at a wavelength in the vicinity of 600 nm, the refractive index (n) of GaP is about 3.3 and the refractive index (n) of GaAs is about 3.8, the refractive index (n) of GaAsP, which is a mixed crystal thereof, is in a range of from about 3.3 to about 3.8. In the case where a light beam is transmitted into the air of a refractive index = 1 from a medium having such a high refractive index (n), a critical angle of total reflection  $\theta$  is expressed by the following equation:

$$\theta = \sin^{-1}(1/n)$$

Accordingly, in a case of GaAsP having a refractive index (n) = about 3.3 to about 3.8, there is given a critical angle of total reflection  $\theta$  = about 15° to about 18°.

[0022] That is, when a light emitting surface is a plane surface as shown in FIG. 2, there is emitted into the air only light getting to the interface at an angle nearly normal thereto and less than the critical angle of total reflection  $\theta$  [FIG.

2(A)], while light getting to the interface at an angle larger than the critical angle of total reflection  $\theta$  is totally reflected into the interior of the crystal and eventually absorbed therein [FIG. 2(B)].

[0023] Therefore, the interface between the light emitting surface and the air is changed to a rough surface by wet etching so as to form fine projections, but not a plane surface. When fine projections are formed on the interface, as shown in FIG. 3(A), there exist locally convex surfaces smaller than the critical angle of total reflection  $\theta$ , so light getting to the interface at an angle larger than the critical angle of total reflection  $\theta$  can transmit into the air through the convex surfaces [FIG. 3(A)].

[0024] In case of a GaAsP mixed crystal, the fine projections may preferably have a diameter in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$  [FIG. 3(A)]. If the diameter thereof is larger than 3  $\mu\text{m}$ , the projection surface to the light wavelength is so gentle as to locally work as a mirror surface [FIG. 3(3)]. To the contrary, if the diameter thereof is smaller than 0.3  $\mu\text{m}$ , the projection level to the light wavelength is so small as to become substantially a mirror surface [FIG. 3(C)]. The term "a diameter of a fine projection" used in the present invention means a length from the foot of a projection to the foot of the next projection as shown in FIG. 3. While, in FIG. 3, fine projections on the interface are drawn as a series of semi-spherical projections, it may be sufficient for projections of arc-like sectional shapes to be formed densely.

[0025] In FIG. 1, when there are formed rough surfaces having fine projections in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$  on not only the major front surface 6 but side surfaces 8 of the pellet (8a, 8b and other two sides being further included, not shown in FIG. 1), a light extraction efficiency is further improved.

[0026] Then, description will be given of a fabrication process for a light emitting diode according to the present invention using FIG. 4.

[0027] First, an n-type GaP epitaxial layer 2, an n-type GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> mixed crystal ratio variable layer 3, in which the mixed crystal ratio varies, a nitrogen doped n-type GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> mixed crystal ratio constant layers 4 and 5 are sequentially deposited on an n-type GaP single crystal substrate 1 a major front surface of which has a (100) orientation, and thereafter, zinc Zn is diffused through the surface of the GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> mixed crystal ratio constant layer 5 to invert a conductivity thereof to p-type and obtain a GaAsP epitaxial wafer 10 with a p-n junction at the boundary between the mixed crystal ratio constant layers 4 and 5 [step (A)].

[0028] Subsequently, gold alloy is vacuum evaporated on the major front and rear surfaces 6 and 7 to form a p-side electrode 11 and an n-side electrode 12, respectively [step (B)]. Then, the GaAsP epitaxial wafer 10 is put on an adhesive tape 13 so as to cover the n-side electrode 12 and the GaAsP epitaxial wafer 10 is cut into pellets 20 each of 0.3 mm  $\times$  0.3 mm square by dicing [step (C)].

[0029] Further, the cut pellet 20 is subjected to etching by the use of a first etching solution composed of 96 % sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 32 % hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : water H<sub>2</sub>O = 3 : 1 : 1 in a volume ratio for 2 minutes to remove mechanical damage induced by dicing [step (D)].

[0030] Furthermore, the pellet 20 is subjected to a second etching solution of an aqueous solution containing bromine Br<sub>2</sub> or iodine I<sub>2</sub> in order to form fine projections in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$  on the major front surface 6 and the side surfaces 8a and 8b of the pellet 20 [step (F)]. The aqueous solution containing Br<sub>2</sub> or I<sub>2</sub> has not been employed conventionally for surface roughening treatment of a GaAsP mixed crystal. In this etching, the major rear surface 7 of the pellet 20 is covered with the adhesive tape 13 to protect the surface from the second etching solution so as not to be roughened. A major rear surface 7 preferably has a mirror surface rather than a rough surface because of increase in a light extraction efficiency due to the fact that light can not escape through the major rear surface 7.

[0031] Describing in a more concrete manner, the second etching solution of an aqueous solution containing in addition to Br<sub>2</sub> or I<sub>2</sub>, 40 to 80 parts of nitric acid HNO<sub>3</sub>, 40 to 300 parts of hydrofluoric acid HF and 400 to 2000 parts of acetic acid CH<sub>3</sub>COOH based on 1 part of Br<sub>2</sub> or I<sub>2</sub> in a molar ratio is prepared and thereafter, the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on of the GaAsP pellet 20 are treated with the second etching solution for a predetermined time to form rough surfaces having fine projections in a range of from 0.3  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ . An optimum etching time varies to some extent according to a mixed crystal ratio of GaAsP and composition of the etching solution. Since the second etching solution roughens not only a GaAsP mixed crystal but GaP partly exposed on the side surfaces of the pellet 20 as well, all of the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on exposed to the second etching solution are changed to rough surfaces.

[0032] Description will be given, taking up further concrete examples, of conditions of etching according to the present invention and luminous intensity of a light emitting diode whose pellet is made of a GaAsP mixed crystal having fine surface projections formed by the etching. The following examples are shown for exemplary purposes and as a matter of course should not be construed as restrictive.

#### (Example 1)

[0033] A GaAsP pellet 20 a major front surface of which has a (100) orientation was etched with a first etching solution composed of 96 % sulfuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 32 % hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : water H<sub>2</sub>O = 3 : 1 : 1 in a volume ratio for 2 minutes [FIG. 4(D)] to remove mechanical damage induced by dicing and further etched with a second etching solu-

tion of an aqueous solution containing 60 parts of nitric acid, 200 parts of hydrofluoric acid and 800 parts of acetic acid based on 1 part of  $I_2$  in a molar ratio at 30°C for 75 seconds to form fine projections in a range of from 0.3  $\mu$ m to 3  $\mu$ m on the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on of the GaAsP pellet 20 [FIG. 4(F)] .

[0034] Successively, as shown in FIG. 5, the GaAsP pellet 20 was fixed on a stem 34 with silver paste 36 and after wire bonding with gold fine wires 32, molded using transparent epoxy resin 38 to fabricate a light emitting diode 30.

[0035] Then, there was measured luminous intensity of yellow light with a wavelength of 580 nm by applying a DC current of 20 mA to the fabricated light emitting diode 30 [FIG. 4(G)] . Measurement results of the luminous intensity are shown in Table 1 (A). In comparison with Comparative Example 1 shown next, the luminous intensity is improved by 88 %. The improvement of the luminous intensity means that the light extraction efficiency was improved by roughening of surfaces of the pellet 20.

(Comparative Example 1)

[0036] A light emitting diode 30 was fabricated in the same way as Example 1 with the exception that there was not performed etching to form fine projections on the major front surface 6 and side surfaces 8a and 8b of a GaAsP pellet 20. There was measured luminous intensity by applying a DC current of 20 mA to the fabricated light emitting diode 30 and results thereof are shown in Table 1 (B).

(Example 2)

[0037] A light emitting diode 30 emitting yellow light with a wavelength of 586 nm was fabricated in the way similar to Example 1 and luminous intensity thereof was measured [Table 1(C)] . In comparison with Comparative Example 2 shown next, the luminous intensity was improved by 73 %.

(Comparative Example 2)

[0038] A light emitting diode 30 was fabricated in the same way as Example 2 with the exception that there was not performed etching to form fine projections on the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on of a GaAsP pellet 20. There was measured luminous intensity by applying a DC current of 20 mA to the fabricated light emitting diode 30 and results thereof are shown in Table 1 (D).

(Example 3)

[0039] A light emitting diode 30 emitting yellow-brown light with a wavelength of 605 nm was fabricated in the way similar to Example 1 and luminous intensity thereof was measured [Table 1(E)] . In comparison with Comparative Example 3 shown next, the luminous intensity was improved by 73 %.

(Comparative Example 3)

[0040] A light emitting diode 30 was fabricated in the same way as Example 3 with the exception that there was not performed etching to form fine projections on the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on of a GaAsP pellet 20. There was measured luminous intensity by applying a DC current of 20 mA to the fabricated light emitting diode 30 and results thereof are shown in Table 1 (F).

(Example 4)

[0041] A light emitting diode 30 emitting orange light with a wavelength of 630 nm was fabricated in the way similar to Example 1 and luminous intensity thereof was measured [Table 1(G)] . In comparison with Comparative Example 4 shown next, the luminous intensity was improved by 51 %.

(Comparative Example 4)

[0042] A light emitting diode 30 was fabricated in the same way as Example 4 with the exception that there was not performed etching to form fine projections on the major front surface 6, side surfaces 8a and 8b and so on of a GaAsP pellet 20. There was measured luminous intensity by applying a DC current of 20 mA to the fabricated light emitting diode 30 and results thereof are shown in Table 1 (H).

Table 1

		Emission Wave-length (nm)	Emission Color	Luminous Intensity (mcd)	Improvement of Luminous Intensity(%)
(A)	Example 1	580	yellow	5.41	88
(B)	Comp. Example 1	580	yellow	2.88	
(C)	Example 2	586	yellow	6.68	73
(D)	Comp. Example 2	586	yellow	3.86	
(E)	Example 3	605	yellow-brown	4.36	73
(F)	Comp. Example 3	605	yellow-brown	2.52	
(G)	Example 4	630	orange	4.55	51
(H)	Comp. Example 4	630	orange	3.01	

[0043] While iodine  $I_2$  was employed for preparation of the second etching solutions in the present Examples, similar results can be obtained when bromine  $Br_2$  is employed in the same composition as in the case of iodine  $I_2$ .

[0044] Furthermore, while light emitting diodes emitting yellow, yellow-brown and orange light are described in the present Examples, similar results can be obtained for a light emitting diode emitting red light. Besides, since in the present Examples the surface roughening treatment was applied after formation of the p-side electrodes 11 on the major front surfaces 6, the surfaces under the p-side electrodes 11 were not changed to rough surfaces, but the entire major front surfaces 6 can naturally be roughened when the surface roughening treatment is applied prior to formation of the p-side electrodes.

#### Capability of Exploitation in Industry

[0045] As described above, according to the present invention, a light extraction efficiency can be improved by forming fine projections on surfaces of a GaAsP pellet through roughening the surfaces and as a result, luminous intensity can be improved by about 50 % to about 90 % as compared with a conventional one. Further, surface roughening of a major front surface of a GaAsP pellet can be achieved by employing an etching solution of an aqueous solution containing  $Br_2$  or  $I_2$ . To be more concrete, fine projections on the major front surface and side surfaces of the GaAsP pellet 20 can be formed by performing surface roughening treatment with an etching solution of an aqueous solution further containing nitric acid, hydrofluoric acid and acetic acid in addition to  $Br_2$  or  $I_2$ .

#### Claims

1. A light emitting diode comprising a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, characterized in that the major front surface is a rough surface.
2. A light emitting diode according to claim 1, characterized in that side surfaces of the pellet are rough surfaces.
3. A light emitting diode according to claim 1 or 2, characterized in that the rough surface is formed with fine projections having a diameter in a range of from 0.3  $\mu m$  to 3  $\mu m$ .
4. A fabrication process for a light emitting diode having a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, characterized in that the pellet is treated with an etching solution of an aqueous solution containing  $Br_2$  or  $I_2$  to form fine projections on at least the major front surface of the pellet.
5. A fabrication process for a light emitting diode according to claim 4, characterized in that the etching solution is an aqueous solution further containing nitric acid, hydrofluoric acid and acetic acid.
6. A fabrication process for a light emitting diode according to claim 5, characterized in that the etching solution contains 40 to 80 parts of nitric acid, 40 to 300 parts of hydrofluoric acid and 400 to 2000 parts of acetic acid based on 1 part of  $Br_2$  or  $I_2$  in a molar ratio.

FIG. 1

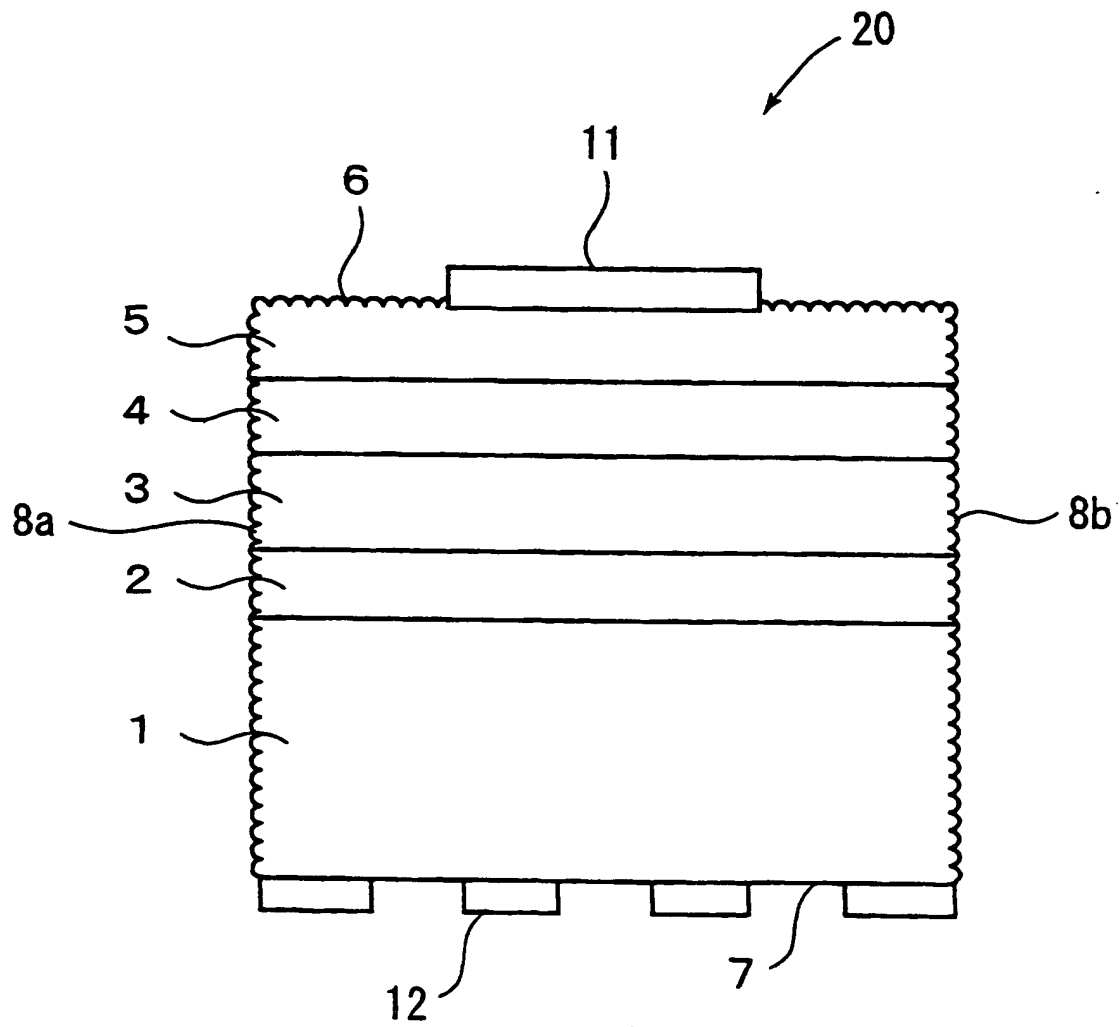
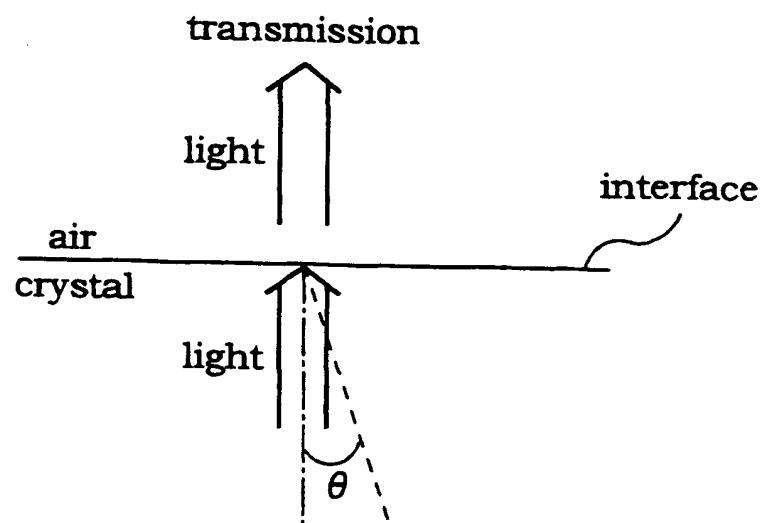


FIG. 2

(A)



(B)

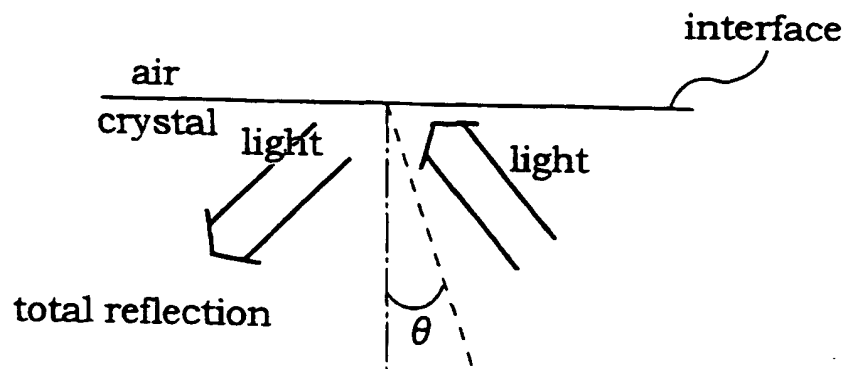




FIG. 3

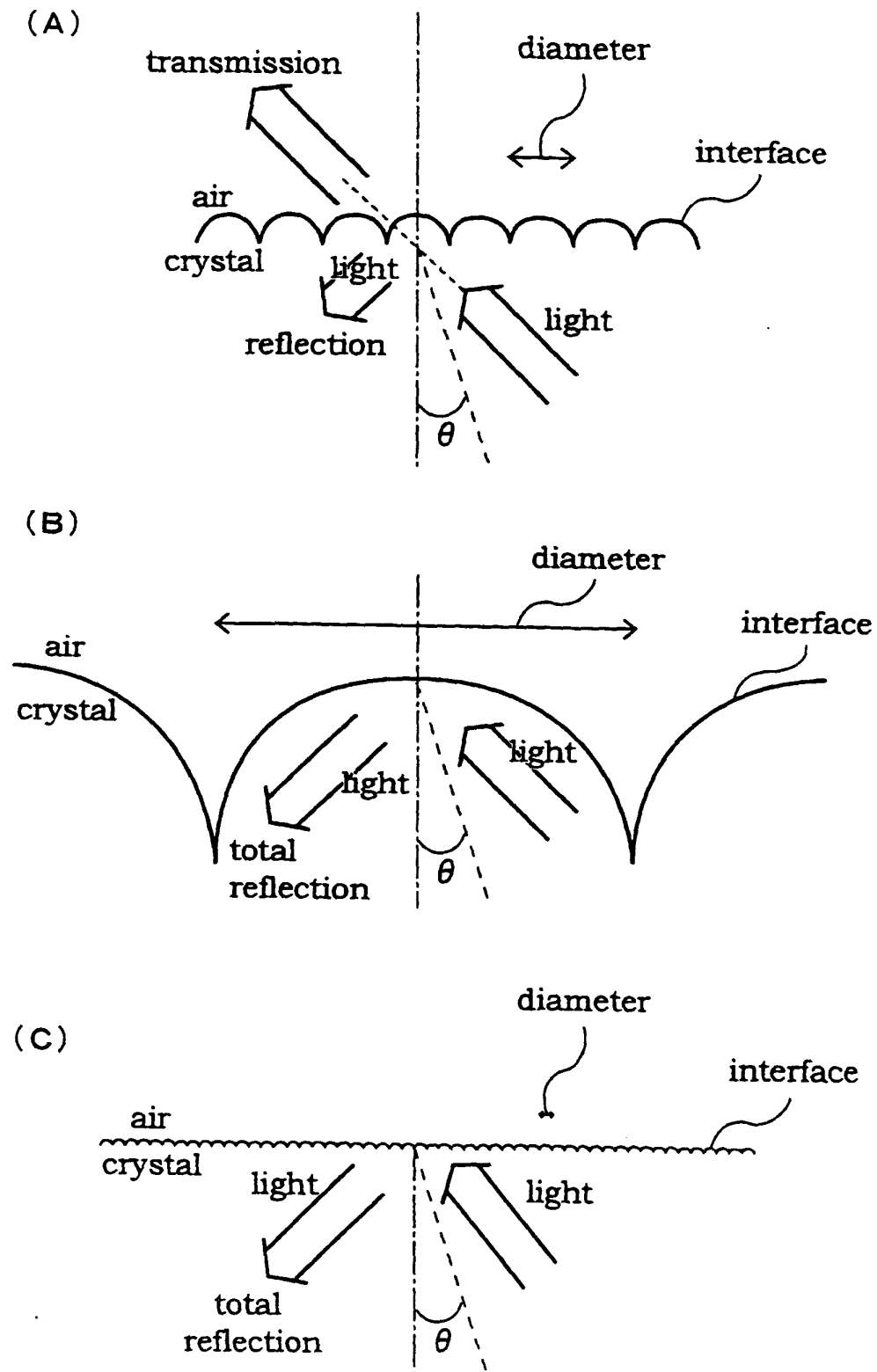


FIG. 4

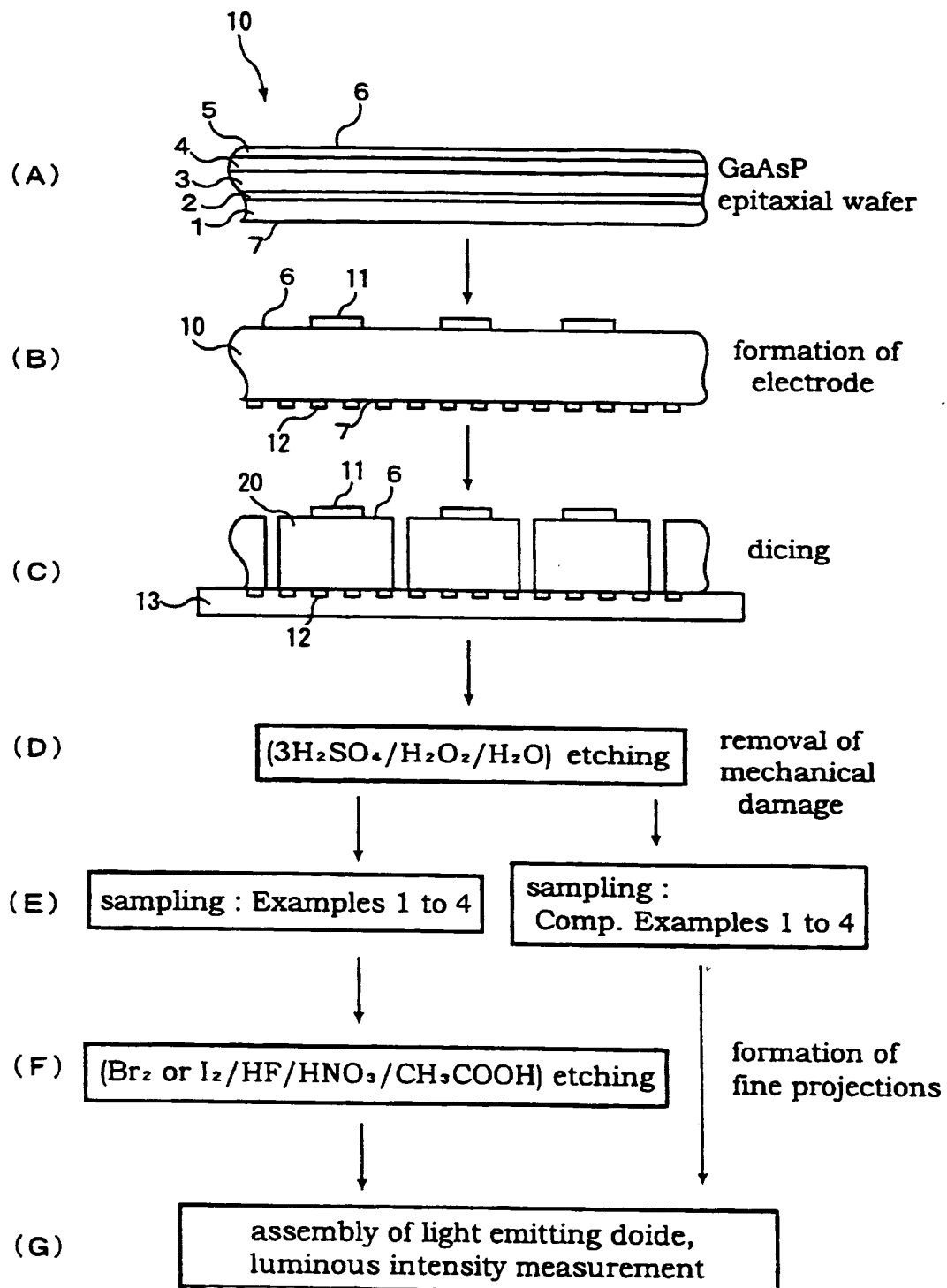


FIG. 5

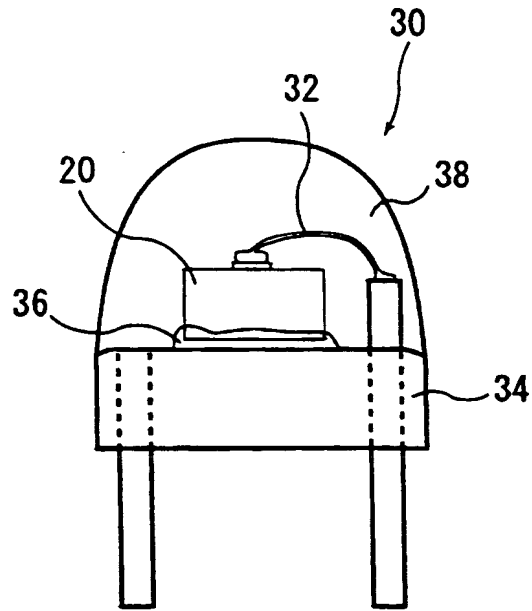
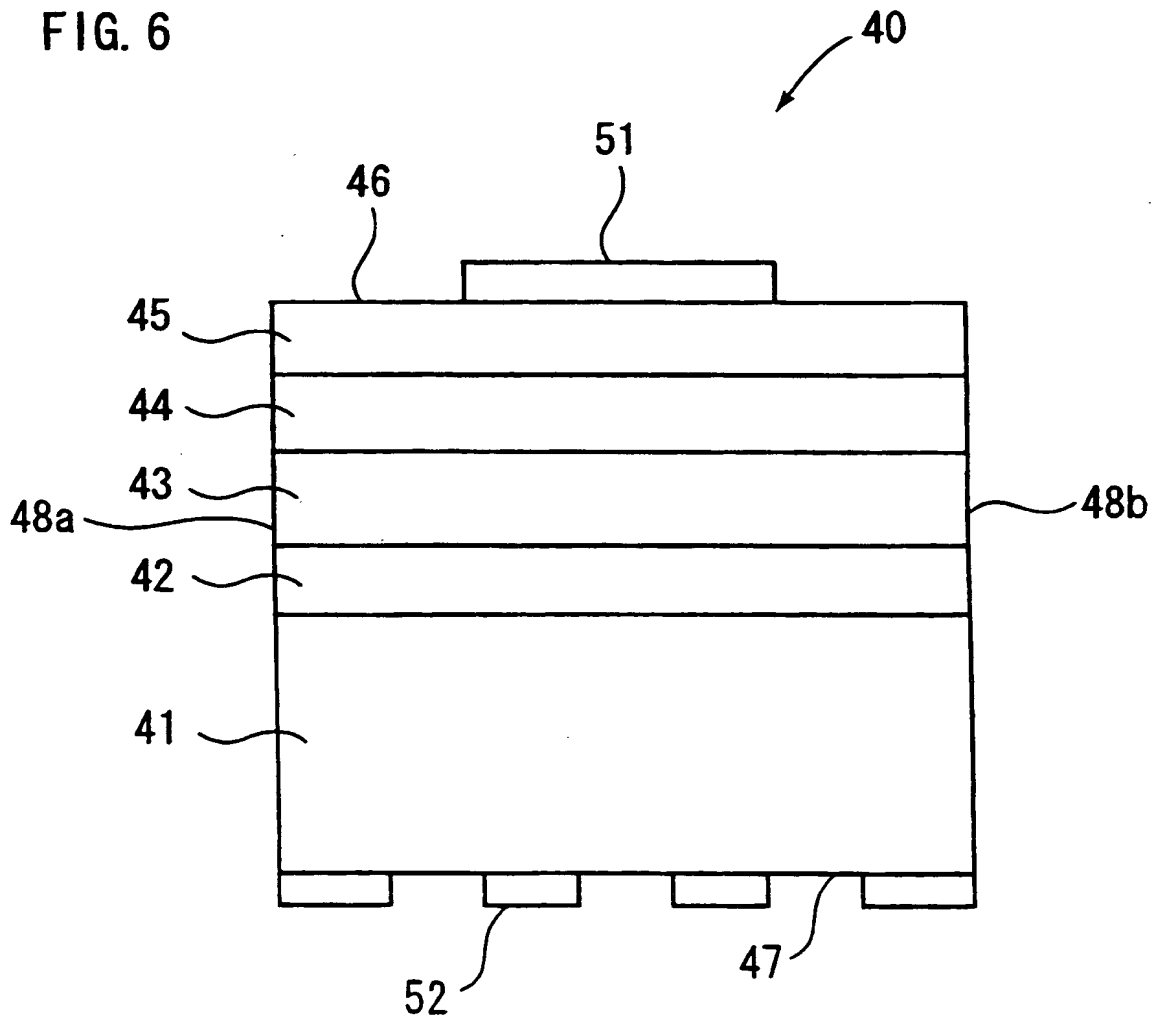


FIG. 6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06533

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L33/00, H01L21/306

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-42582, A (Eastman Kodak Japan K.K.),	1, 3
Y	13 February, 1992 (13.02.92) (Family: none)	2, 4-6
	JP, 55-163884, A (Tokyo Shibaura Denki K.K.),	
	13 February, 1980 (13.02.80) (Family: none)	
X	page 2, upper right column, the last line to page 2 lower	1
Y	left column, line 2	4-6
	JP, 10-65211, A (Mitsubishi Chemical Corporation),	
Y	06 March, 1998 (06.03.98) (Family: none)	1
	Par. No. [0013]	
Y	JP, 4-116162, U (Sanyo Electric Co., Ltd.),	2
	16 October, 1992 (16.10.92) (Family: none)	
Y	JP, 4-250674, A (Nippon Mining Co., Ltd.),	4-6
	07 September, 1992 (07.09.92) (Family: none)	
A	JP, 59-76492, A (Hitachi, Ltd.),	4-6
	01 May, 1984 (01.05.84) (Family: none)	
A	JP, 59-85868, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 17 February, 2000 (17.02.00)

 Date of mailing of the international search report  
 29 February, 2000 (29.02.00)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	17 May, 1984 (17.05.84) (Family: none) JP, 61-77327, A (NEC Corporation), 19 April, 1986 (19.04.86) (Family: none)	4-6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**LIGHT EMITTING DIODE AND ITS MANUFACTURING METHOD**

Patent Number: EP1061590  
Publication date: 2000-12-20  
Inventor(s): IKEDA HITOSHI (JP); SUZUKI KINGO (JP)  
Applicant(s): SHINETSU HANDOTAI KK (JP)  
Requested Patent: ☐ EP1061590  
Application Number: EP19990973592 19991124  
Priority Number(s): WO1999JP06533 19991124; JP19980373153 19981228  
IPC Classification: H01L33/00  
EC Classification: H01L33/00B6B3, H01L33/00B6D  
Equivalents: ☐ JP2000196141, TW449936, ☐ WO0041249  
Cited Documents:

---

**Abstract**

---

Provided are a light emitting diode (GaAsP LED) made of a gallium arsenide phosphide GaAsP mixed crystal whose luminous intensity is greatly improved as compared with a conventional one, and a fabrication process therefor. In a light emitting diode comprising a pellet a major front surface of which is made of a GaAsP mixed crystal, the major front surface is a rough surface.



---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-196141

(P 2000-196141A)

(43) 公開日 平成12年7月14日(2000. 7. 14)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード(参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

B 5F041

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-373153

(22) 出願日 平成10年12月28日(1998. 12. 28)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 鈴木 金吾

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導

体株式会社磯部工場内

(72) 発明者 池田 均

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導

体株式会社磯部工場内

(74) 代理人 100080230

弁理士 石原 詔二

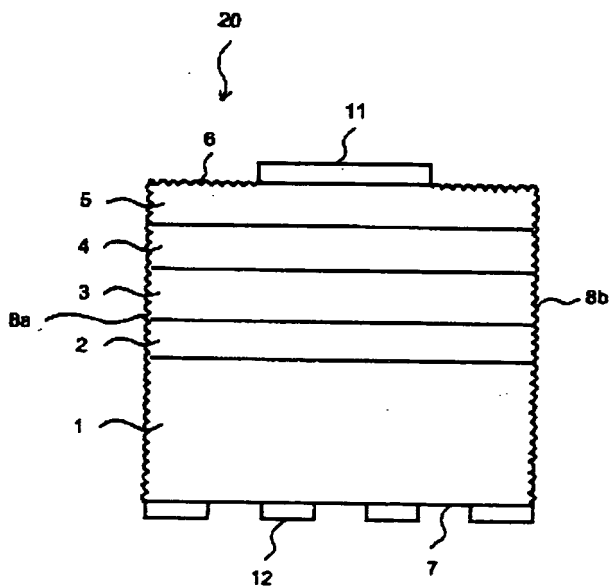
Fターム(参考) 5F041 AA03 CA38 CA67 CA74 CA76

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも光強度が大幅に改善された燐化砒化ガリウムGaAsP混晶を構成材料とする発光ダイオード(GaAsP系LED)、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 主表面がGaAsP混晶からなるペレットを有する発光ダイオードにおいて、前記主表面が粗面であるようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主表面が  $GaAsP$  混晶からなるペレットを有する発光ダイオードにおいて、前記主表面が粗面であることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 2】 前記ペレットの側面部が粗面であることを特徴とする請求項 1 記載の発光ダイオード。

【請求項 3】 前記粗面は、粒径  $0.3\mu m$  以上  $3\mu m$  以下の微細な凹凸を形成してなることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の発光ダイオード。

【請求項 4】 主表面が  $GaAsP$  混晶からなるペレットを有する発光ダイオードの製造方法において、前記ペレットを  $Br_2$  又は  $I_2$  を水溶液中に含むエッチング液で処理して、前記ペレットの少なくとも主表面に微細な凹凸を形成することを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【請求項 5】 前記エッチング液は、硝酸、弗化水素、酢酸をさらに含む水溶液であることを特徴とする請求項 4 記載の発光ダイオードの製造方法。

【請求項 6】 前記エッチング液は、 $Br_2$  または  $I_2$  が 1 部に対し、硝酸を 40 部～80 部、弗化水素を 40 部～300 部、酢酸を 400 部～2000 部のモル組成比で含むことを特徴とする請求項 5 記載の発光ダイオードの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光ダイオード〔以下、単に「LED (Light Emitting Diode) の略」〕と記載することがある。〕及びその製造方法、特に燐化砒化ガリウム  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶（以下、単に「 $GaAsP$ 」と記載することがある。）を構成材料とする発光ダイオード（以下、単に「 $GaAsP$ 系 LED」と記載することがある。）及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】 燐化砒化ガリウム  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶を構成材料とする発光ダイオードは、混晶率  $x$  の組成を変化させることにより禁止帯エネルギー間隙を変化させて、波長  $583nm$  の黄色 ( $x=0.90$ )、波長  $626nm$  の橙色 ( $x=0.65$ )、又は波長  $648nm$  の赤色 ( $x=0.50$ ) 等を発光させることができ、表示装置等の光源として使用されている。

【0003】 一般に、LED では高い光強度が要求される。LED の発光効率、内部量子効率及び取り出し効率によって決まる。内部量子効率は LED の構成材料の組成により決定されるものであるため、発光効率を高めるためには、LED 内部での光吸収による損失や、光放出面と空気との界面での全反射により外部に取り出されない光の損失を抑えることにより取り出し効率を高くする必要がある。

【0004】 光の取り出し効率を高くするために、 $p-n$  接合を有する半導体ウェーハをチップ状に 1 つ 1 つ切

断して得られるペレット (pellet) の表面を粗面化する処理方法は、既に知られている（特開平 4-354382 号、特開平 6-151959 号等）。ペレットの表面を粗面化すると、光放出面と空気との界面で光が全反射する確率が下がるので、取り出し効率を高くすることができると考えられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ペレットの表面を粗面化するには、湿式エッチングが簡便である。例えば、燐化ガリウム  $GaP$  系のペレットの場合は、塩酸即ち  $HCl$  水溶液によるエッチングで粗面化することができる（特開平 4-354382 号）。また  $AlGaAs$  混晶表面の粗面化には、フッ化水素酸（特開平 6-151959 号）や硝酸：硫酸 = 95 : 5 の混合液（特開平 10-200156 号）が有効である。

【0006】 しかしながら、燐化砒化ガリウム  $GaAsP$  混晶に対しては、ペレットの主表面を粗面化するのに好ましいエッチング液の開発に未だ成功しておらず、図 6 のように  $GaAsP$  混晶系のペレット 40 の主表面 46 は鏡面状態のままであった。

【0007】 ここで、 $GaAsP$  混晶系のペレット 40 は、例えば、 $n$  型  $GaP$  単結晶基板 41 上に、 $n$  型  $GaP$  エピタキシャル層 42、混晶率  $x$  が変化する  $n$  型  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率変化層 43、窒素を添加した  $n$  型  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率一定層 44、45 を順次積層した後、 $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率一定層 45 の表面より亜鉛  $Zn$  を拡散させて該  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率一定層 45 を  $p$  型に反転させて、混晶率一定層 44 と 45 の境界に  $p-n$  接合を形成し、続いて、主表面 46 と主裏面 47 に合金を蒸着して、 $p$  側電極 51 と  $n$  側電極 52 を形成し、最後に、ダイシングによりチップ状に切断することにより得られる。図 6 において、48a、48b はペレット側面のことであり、ダイシングによりチップ状にする際に、その切断面として主表面 46 とほぼ直角をなすようにして形成される。なお、ペレット側面は、図 6 に示される 48a、48b の他に、さらに 2 面ある。

【0008】 本発明者は、 $GaAsP$  混晶の少なくとも主表面に対して粗面化処理の可能なエッチング液を開発すべく研究を重ねたところ、臭素  $Br_2$  又は沃素  $I_2$  を水溶液中に含むエッチング液が好適であることを見出した。このエッチング液を用いて種々実験を続けることによって、本発明に到達したものである。

【0009】 本発明は、従来よりも光強度が大幅に改善された燐化砒化ガリウム  $GaAsP$  混晶を構成材料とする発光ダイオード ( $GaAsP$  系 LED)、及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、主表面が  $GaAsP$  混晶からなるペレットを有する発光ダイオードにおい



て、前記主表面が粗面であることを特徴とする。

【0011】前記ペレットの側面部が粗面であると、より高い取り出し効果を達成することができる。また前記粗面は、粒径  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下の微細な凹凸を形成してなることが好ましい。

【0012】本発明の発光ダイオードの製造方法は、主表面が  $\text{GaAsP}$  混晶からなるペレットを有する発光ダイオードの製造方法において、前記ペレットを  $\text{Br}_2$  または  $\text{I}_2$  を水溶液中に含むエッチング液で処理して、前記ペレットの少なくとも主表面に微細な凹凸を形成する

10

ことを特徴とする。

【0013】前記エッチング液は、硝酸、弗化水素、酢酸をさらに含む水溶液であることが好ましい。また、前記エッチング液は、 $\text{Br}_2$  または  $\text{I}_2$  が1部に対し、硝酸を40～80部、弗化水素を40部～300部、酢酸を400部～2000部のモル組成比で含むのがさらに好適である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る発光ダイオード及びその製造方法について添付図面を参照して詳細に説明するが、これらの実施の形態は例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なのはいうまでもない。

20

【0015】図1は、本発明の燐化砒化ガリウム  $\text{GaAsP}$  を構成材料とする発光ダイオード用ペレット（以下、単に「 $\text{GaAsP}$ 系ペレット」ということがあ

30

る。）20をしめす概略断面図である。図1に示すように  $\text{GaAsP}$  混晶からなる主表面6は、光の取り出し効率を良くするために湿式エッチングにより粗面化されており、その粒径が  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下になるようにエッチング条件が調整されている。

【0016】燐化砒化ガリウム  $\text{GaAsP}$  混晶により発光する光は、ピーク波長で黄色の約  $580\text{nm}$  から赤色の約  $650\text{nm}$  までの  $600\text{nm}$  前後の波長であり、前記ペレット20の主表面6の粒径がこの波長域よりやや広い  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下になるように粗面化の程度を調整すると、光の全反射する確率がうまく下がるので、光の取り出し効率が上がるのである。

【0017】光の取り出し効率について、さらに詳しく説明する。上記したように、高い光強度を得るためには、光放出面と空気との界面における全反射により外部に取り出されない光の割合を小さくすることにより、光の取り出し効率を高くする必要がある。

【0018】波長  $600\text{nm}$  近傍において、 $\text{GaP}$  の屈折率  $n$  が約3.3、 $\text{GaAs}$  の屈折率  $n$  が約3.8であることから、それらの混晶である  $\text{GaAsP}$  の屈折率  $n$  は、約3.3～約3.8である。このように大きな屈折率  $n$  から屈折率  $=1$  の空気へ光が入射する場合の全反射臨界角  $\theta$  は、

【0019】

【数1】  $\theta = \sin^{-1} (1/n)$

【0020】で表わされるので、屈折率  $n = \text{約} 3.3 \sim \text{約} 3.8$  の  $\text{GaAsP}$  の場合、全反射臨界角  $\theta = \text{約} 15^\circ \sim \text{約} 18^\circ$  となる。

【0021】すなわち、光放出面が図2に示すように平面の場合は、平面に対して垂直に近い角度で、かつこの全反射臨界角  $\theta$  よりも小さい角度内で界面に到達した光のみが、空气中に放出される〔図2(A)〕。そして、全反射臨界角  $\theta$  よりも大きな角度で界面に到達した光は全反射してしまい、結晶内部に反射して吸収されてしまう〔図2(B)〕。

【0022】そこで、光放出面と空気との界面を平面ではなく、微細な凹凸が形成されるように湿式エッチングにより粗面化するのである。図3に示すように、界面に微細な凹凸が形成されると、全反射臨界角  $\theta$  よりも大きな角度で界面に到達した光に対しても、局部的には全反射臨界角  $\theta$  よりも小さい角度を有する凸面が存在するので、その凸面から光が空气中に透過することができるのである〔図3(A)〕。

【0023】 $\text{GaAsP}$  混晶の場合、微細な凹凸粒径は、 $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下であることが好ましい〔図3(A)〕。微細な凹凸の粒径が  $3\mu\text{m}$  を越える場合には、上記光の波長に対しては凹凸が緩やかすぎて局部的な鏡面として作用する〔図3(B)〕。また逆に、微細な凹凸の粒径が  $0.3\mu\text{m}$  に満たない場合には、光の波長に対する凹凸のレベルが小さすぎて実質的に鏡面と同じになってしまう〔図3(C)〕。ここで、本発明において微細な凹凸の粒径とは、図3に示すように、ある凸状物の立ち上がりから隣接する凸状物の立ち上がりまでの長さのことである。また、図3において、界面の微細な凹凸は半円の連続として描写してあるが、空気側に突起した断面円弧状の凹凸が密集して形成されてい

ばよい。

【0024】図1において、粒径が  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下の微細な凹凸を有する粗面を、主表面6のみならず、ペレット側面8(8a, 8b、さらに図1に示されていない他の2側面を含む)にも形成すると、光の取り出し効果が一層高くなる。

【0025】次に、本発明に係る発光ダイオードの製造方法について、図4を用いて説明する。

【0026】まず、主表面の面方位が(100)である  $n$  型  $\text{GaP}$  単結晶基板1上に、 $n$  型  $\text{GaP}$  エピタキシャル層2、混晶率  $x$  が変化する  $n$  型  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  混晶率変化層3、窒素を添加した  $n$  型  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  混晶率一定層4、5を順次積層した後に、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  混晶率一定層5の表面より亜鉛  $\text{Zn}$  を拡散させて該  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$  混晶率一定層5を  $p$  型に反転させ、混晶率一定層4と5の境界に  $p-n$  接合を有する  $\text{GaAsP}$  エピタキシャルウェーハ10を得る〔工程(A)〕。

50 【0027】続いて、 $\text{GaAsP}$  エピタキシャルウェー

ハ 10 の主表面 6 と主裏面 7 に合金金を蒸着して、p 側電極 11 と n 側電極 12 を形成する〔工程 (B)〕。そして、n 型電極 12 を覆うようにして粘着シート 13 に GaAsP エピタキシャルウェーハ 10 を貼り付けて、該 GaAsP エピタキシャルウェーハ 10 をダイシングにより  $0.3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$  のペレット 20 に切断する〔工程 (C)〕。

【0028】さらに、切断されたペレット 20 を、96%硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 32%過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 水  $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$  の組成比 (容量) の第 1 のエッチング液で 2 分間エッチングを行い、ダイシングにより生じた加工歪を除去する〔工程 (D)〕。

【0029】次に、粒径が  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下の微細な凹凸を、GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 に形成するため、ペレット 20 を臭素  $\text{Br}_2$  又は沃素  $\text{I}_2$  を水溶液中に含む第 2 のエッチング液で処理する〔工程 (F)〕。従来、GaAsP 混晶の粗面化処理のために、 $\text{Br}_2$  又は  $\text{I}_2$  を含むエッチング液は用いられていなかった。このエッチングの際、ペレット 20 の主裏面 7 を粘着シート 13 で覆って第 2 のエッチング液から保護し、粗面化されないようにする。主裏面 7 は、粗面よりも鏡面状態のほうが主裏面 7 側から光が逃げないので取り出し効果を向上させることができ好ましい。

【0030】より具体的には、 $\text{Br}_2$  又は  $\text{I}_2$  の他に、 $\text{Br}_2$  又は  $\text{I}_2$  が 1 部に対し、硝酸  $\text{HNO}_3$  を 40 部～80 部、弗化水素  $\text{HF}$  を 40 部～300 部、酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を 400 部～2000 部のモル組成比で水溶液中にさらに含む第 2 のエッチング液を調整後、該第 2 のエッチング液中で GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 a、8 b 等を所定時間エッチングし、粒径が  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下の微細な凹凸を有する粗面を形成する。最適なエッチング時間は、GaAsP 系ペレットの混晶率やエッチング液の組成により多少異なる。上記第 2 のエッチング液は GaAsP 混晶のみならず、ペレット 20 の側面に一部露出している GaP をも粗面化するので、第 2 のエッチング液に曝されている主表面 6 及び側面 8 a、8 b 等全体が粗面化される。

#### 【0031】

【実施例】以下に、本発明におけるエッチング条件と、該エッチングにより得られた微細な凹凸を有する GaAsP 混晶をペレットの構成材料とする発光ダイオードの光度とについて、さらに具体的な例をあげて説明する。以下の具体例は例示的に示されるもので、限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0032】(実施例 1) 96%硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 32%過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 水  $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$  の組成比 (容量) の第 1 のエッチング液で 2 分間エッチングを行って〔図 4 (D)〕、ダイシングにより生じた加工歪を除去し、さらに、主表面の面方位が (100) である前

記 GaAsP 系ペレット 20 を、 $\text{I}_2$  が 1 部に対し、硝酸を 60 部、弗化水素を 200 部、酢酸を 800 部のモル組成比で水溶液中に含む  $30^\circ\text{C}$  の第 2 のエッチング液中で 75 秒間処理して、GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 a、8 b 等に粒径が  $0.3\mu\text{m}$  以上  $3\mu\text{m}$  以下の微細な凹凸を形成する〔図 4 (F)〕。

【0033】続いて、図 5 に示すように、GaAsP 系ペレット 20 をステム 34 上に銀ペースト 36 を介して固着し、金細線 32 でワイヤボンディング後、透明エポキシ樹脂 38 でモールドして発光ダイオード 30 を作成した。

【0034】次に、作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、発光波長 580nm の黄色光の光度を測定した〔図 4 (G)〕。光度の測定結果は、表 1 (A) に示す。次に示す比較例 1 と比較すると、光度は 88% 向上した。この光度の向上は、ペレット 20 の表面を粗面化することにより取り出し効果が向上したことを意味する。

【0035】(比較例 1) GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 a、8 b に微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例 1 と全く同様にして作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、光度の測定をした結果を表 1 (B) に示す。

【0036】(実施例 2) 実施例 1 と同様にして、波長 586nm の黄色光を発光する発光ダイオード 30 を作成し、その光度を測定した〔表 1 (C)〕。次に示す比較例 2 と比較すると、光度は 73% 向上した。

【0037】(比較例 2) GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 a、8 b 等に微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例 2 と全く同様にして作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、光度の測定をした結果を表 1 (D) に示す。

【0038】(実施例 3) 実施例 1 と同様にして、波長 605nm の黄褐色光を発光する発光ダイオード 30 を作成し、その光度を測定した〔表 1 (E)〕。次に示す比較例 3 と比較すると、光度は 73% 向上した。

【0039】(比較例 3) GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び側面 8 a、8 b 等に微細な凹凸を形成するエッチングを施さないこと以外は実施例 3 と全く同様にして作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、光度の測定をした結果を表 1 (F) に示す。

【0040】(実施例 4) 実施例 1 と同様にして、波長 630nm の橙色光を発光する発光ダイオード 30 を作成し、その光度を測定した〔表 1 (G)〕。次に示す比較例 4 と比較すると、光度は 51% 向上した。

【0041】(比較例 4) GaAsP 系ペレット 20 の主表面 6 及び 8 a、8 b 等に微細な凹凸を形成するエ

チングを施さないこと以外は実施例 4 と全く同様にして作成した発光ダイオード 30 に対して 20mA の直流電流を流し、光度の測定をした結果を表 1 (H) に示す。

【0042】

【表 1】

		発光波長 (nm)	発光色	光 度 (mcd)	光度の向上率 (%)
(A)	実施例 1	580	黄 色	5.41	88
(B)	比較例 1	580	黄 色	2.88	
(C)	実施例 2	586	黄 色	6.68	73
(D)	比較例 2	586	黄 色	3.86	
(E)	実施例 3	605	黄褐色	4.36	73
(F)	比較例 3	605	黄褐色	2.52	
(G)	実施例 4	630	橙 色	4.55	51
(H)	比較例 4	630	橙 色	3.01	

【0043】ここで、本実施例においては第 2 のエッチング液の調整に沃素  $I_2$  を用いたが、臭素  $Br_2$  を沃素  $I_2$  の場合と同じ組成にして用いることにより、同様の結果が得られる。

【0044】また、本実施例においては黄色、黄褐色、橙色を発色する発光ダイオードについて記載したが、赤色を発色する発光ダイオードについても同様な効果が得られる。さらにまた、本実施例においては p 側電極 11 を主表面 6 上に形成した後粗面化処理を施したので、p 側電極 11 の下部面は粗面化されていないが、p 側電極を形成する前に粗面化処理を施すと、主表面 6 全体を粗面にすることができることは言うまでもない。

【0045】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によると、GaAsP 系ペレットの表面を粗面化して微細な凹凸を形成することにより取り出し効果を向上させることができる結果、従来よりも約 50%～約 90% の光度の向上を達成することができる。また、GaAsP 系ペレットの主表面の粗面化は、 $Br_2$  又は  $I_2$  を水溶液中含むエッチング液を用いることにより達成できる。より具体的には、さらに、硝酸、弗化水素、酢酸を水溶液中含むエッチング液で粗面化処理することにより、GaAsP ペレット 20 の主表面及び側面に微細な凹凸を形成することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の発光ダイオード用ペレットの主表面

及び側面を示す概略断面図である。

【図 2】 光放出面に対する光の到達角度と光の透過及び反射状態を示す説明図で、図 2 (A) は光が透過する場合、図 2 (B) は光が反射する場合をそれぞれ示す。

【図 3】 光放出面に微細な凹凸を形成した場合の光の到達角度と光の透過及び反射状態を示す説明図で、図 3 (A) は凹凸の粒径が  $0.3\mu m$  以上  $3\mu m$  以下である場合、図 3 (B) は凹凸の粒径が  $3\mu m$  を越える場合及び図 3 (C) は  $0.3\mu m$  に満たない場合をそれぞれ示す。

【図 4】 本発明の発光ダイオードの製造方法の手順を示すフローチャートである。

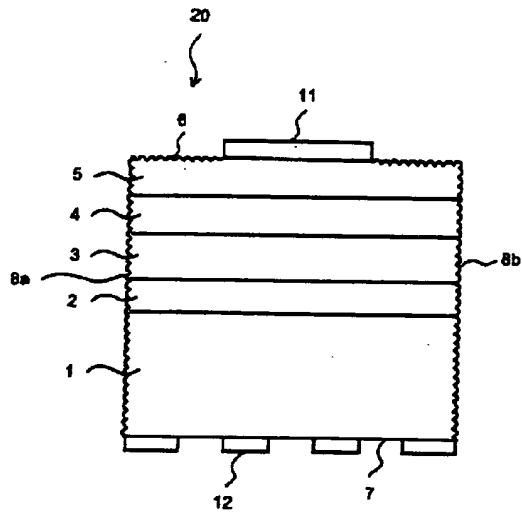
【図 5】 発光ダイオードの作成例を示す説明図である。

【図 6】 従来の発光ダイオード用ペレットの主表面及び側面を示す概略断面図である。

【符号の説明】

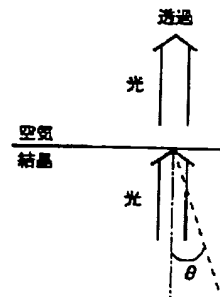
1 : n 型 GaP 単結晶基板、2 : n 型 GaP エピタキシャル層、3 : n 型  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率変化層、4、5 : n 型  $GaAs_{1-x}P_x$  混晶率一定層、6 : 主表面、6 : ペレットの主表面、7 : 主裏面、8 a、8 b : ペレット側面、10 : GaAsP エピタキシャルウエーハ、11 : p 側電極、12 : n 側電極、13 : 第 1 の粘着シート、20 : ペレット、30 : 発光ダイオード、32 : 金細線、34 : ステム、36 : 銀ペースト、38 : 透明エポキシ樹脂、 $\theta$  : 全反射臨界角。

【図 1】

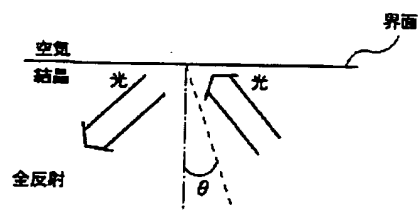


【図 2】

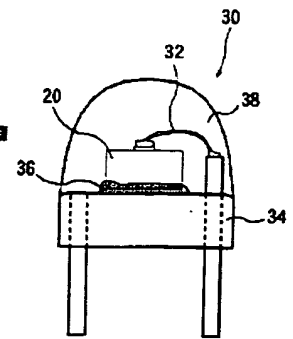
(A)



(B)

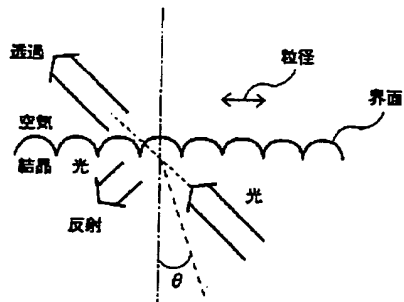


【図 5】

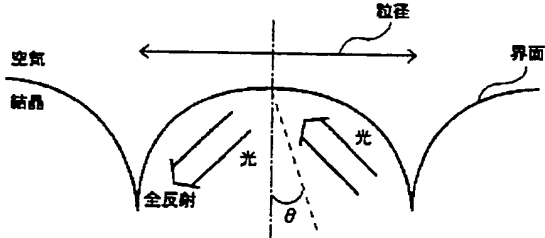


【図 3】

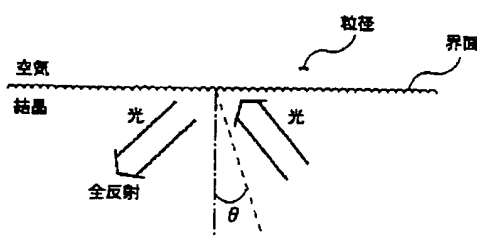
(A)



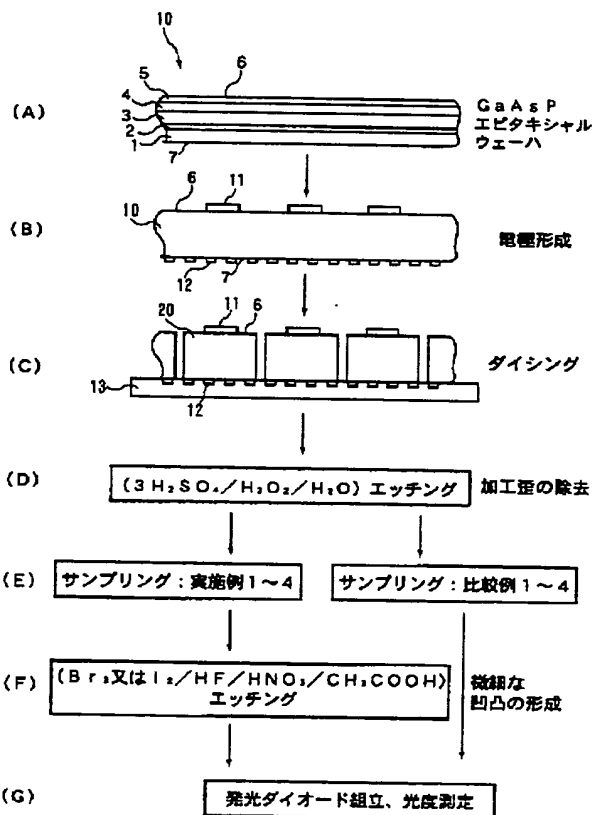
(B)



(C)



【図 4】



【図 6】

